

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-333336

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D201/00

(21)Application number : 09-146629

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.06.1997

(72)Inventor : MIZUTANI KAZUYOSHI
MOMOTA ATSUSHI

(54) MATERIAL COMPOSITION FOR ANTIREFLECTION FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material compsn. for an antireflection film of a photoresist having a high antireflection effect, not causing intermixing, having a higher dry etching rate than the photoresist, excellent in resolving power and dependency on film thickness and excellent also in aging stability during storage and to provide a resist pattern forming method using the compsn.

SOLUTION: This material compsn. for an antireflection film contains a low molecular light absorber, a high molecular material and a solvent. The light absorber is an arom. or hetero arom. compd. having a mol.wt. of $\leq 2,000$ and a molar extinction coefft. of $\geq 10,000$ to light of 365 nm, 248 nm or 193 nm wavelength and having two or more crosslinkable or polymerizable functional groups in one molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The antireflection film ingredient constituent characterized by including the low-molecular extinction agent, the polymeric materials, and the solvent of following (1).

(1) A low-molecular extinction agent is 2000 or less molecular weight, and the molar extinction coefficient to one of wavelength light of 365nm, 248nm, or 193nm is 10000 or more at least, and it is the aromatic compound or hetero aromatic compound which has two or more functional groups of crosslinking reaction nature or polymerization reactivity in intramolecular.

[Claim 2] The antireflection film ingredient constituent according to claim 1 characterized by the functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity being at least one of the radicals shown by the -CH₂ OR radical. (Here, R expresses the alkyl group of 1-20 carbon numbers or acyl group which may have the hydrogen atom and the substituent.)

[Claim 3] The antireflection film ingredient constituent according to claim 1 with which the functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity is characterized by being the organic radical which has an epoxy group at the end.

[Claim 4] The antireflection film ingredient constituent according to claim 1 characterized by the functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity being at least one of the radicals shown by -X-C(R')=CH₂. (Here, R' expresses a hydrogen atom, a methyl group, a halogen atom, or a cyano group.) X expresses the divalent radical which combined single bond, the alkylene group of 1-20 carbon numbers, the arylene radical of 1-20 carbon numbers, a -C(=O)-radical, a -C(=O) O-radical, a -O-radical, a -O-C(=O)-radical, or these two radicals or more.

[Claim 5] The antireflection film ingredient constituent according to claim 1 to 4 with which the aromatic compound or hetero aromatic compound which forms the frame of said low-molecular extinction agent is characterized by having a naphthalene ring.

[Claim 6] The resist pattern formation approach characterized by using an antireflection-film ingredient constituent according to claim 1 to 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resist pattern forming method for having used the antireflection-film ingredient constituent effective in reduction of the bad influence by the reflection from a substrate substrate, and this antireflection-film ingredient constituent in the lithography process which uses various radiations.

[0002]

[Description of the Prior Art] A photoresist is applied to the thickness of 0.5-2 micrometers by the spin applying method or the roller-coating cloth method on substrates, such as a semi-conductor wafer, glass, a ceramic, or a metal. Then, it heats and dries and a circuit pattern etc. can be burned with radiations, such as ultraviolet rays, through an exposure mask, after giving BEKU after exposure as occasion demands, negatives are developed, and an image is formed. By furthermore etching this image as a mask, the shape of a pattern is processible on a substrate. There are manufacture of the circuit boards, such as semi-conductor production processes, such as IC, liquid crystal, and a thermal head, other photofabrication processes, etc. in a typical applicable field.

[0003] In micro processing of the semi-conductor using a photoresist, prevention of the light reflex from a substrate side is becoming an important problem with detailed-izing of a dimension. Although the photoresist containing an extinction agent had been conventionally used for this purpose, there was a trouble of spoiling resolution. Then, the method of preparing an antireflection film (Bottom Anti-Reflective Coating, BARC) between a photoresist and a substrate has come to be examined widely.

[0004] As antireflection film, inorganic membrane types, such as titanium, a titanium dioxide, titanium nitride, chromic oxide, carbon, and alpha-silicon, and the organic membrane type which consists of an extinction agent and a polymer ingredient are known. To the former needing a facility of a vacuum evaporation system, a CVD system, a sputtering system, etc. for film formation, the latter is made advantageous at the point which does not need a special facility, and much examination is performed. For example, the condensation product of a diphenylamine derivative given in JP,7-69611,B, and formaldehyde denaturation melamine resin, The thing, the maleic-anhydride copolymer given in U.S. Pat. No. 5294680, and the reactant of a diamine mold extinction agent which consist of alkali fusibility resin and an extinction agent, The thing containing a resin binder given in JP,6-118631,A, and a methylol melamine system heat cross linking agent, The acrylic resin mold antireflection film which has a carboxylic-acid radical, an epoxy group, and an extinction radical given in JP,6-118656,A in the same intramolecular, What consists of a methylol melamine given in JP,8-87115,A and a benzophenone system extinction agent, the thing which added the low-molecular extinction agent to polyvinyl alcohol resin given in JP,8-179509,A are mentioned.

[0005] As physical properties desired as a charge of organic system antireflection film material, it has a big absorbance to a radiation, There is no low-molecular diffusion object to the inside [ingredient / antireflection-film] of the photoresist of finishing at the time of insoluble (INTAMIKISHINGU with a photoresist layer should not happen) to a photoresist solvent, spreading, or stoving, Compared with a photoresist, it may have a big dry etching rate, and they are indicated by for example, Proc.SPIE, Vol.2195, and 225-229 (1994).

[0006] However, a compound given [above-mentioned] in a patent specification or a constituent does not fill these the demands of all, and the amelioration was desired. A charge of antireflection film material which can etch sufficiently quickly as compared with a photoresist about that INTAMIKISHINGU does not happen especially at the time of photoresist spreading and a dry etching rate, namely, etch selectivity tends to take was desired. Moreover, in the antireflection film using the high molecular compound which has both

an extinction nature machine and a cross-linking radical in the same intramolecular, when solvent solubility got worse and preservation of this high molecular compound with the passage of time was carried out into the solvent, there was a problem that the solution will gel or a melt will deposit.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the photoresist antireflection-film ingredient constituent and the resist pattern formation approach of the light reflex prevention effectiveness's being high, and INTAMIKISHINGU (interface mixing) with a photoresist layer not happening, but there being no diffusion object to the inside of a photoresist layer at the time of stoving, having a big dry etching rate compared with a photoresist, having excelled in resolving power and a thickness dependency further, and having excelled also in the stability of preservation with the passage of time.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, the above-mentioned purpose of this invention is attained by the following configuration.

1) The antireflection film ingredient constituent characterized by including the low-molecular extinction agent, the polymeric materials, and the solvent of following (1).

(1) A low-molecular extinction agent is 2000 or less molecular weight, and the molar extinction coefficient to one of wavelength light of 365nm, 248nm, or 193nm is 10000 or more at least, and it is the aromatic compound or hetero aromatic compound which has two or more functional groups of crosslinking reaction nature or polymerization reactivity in intramolecular.

[0009] 2) An antireflection film ingredient constituent given in the above 1 characterized by the functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity being at least one of the radicals shown by the $-\text{CH}_2\text{OR}$ radical. (Here, R expresses the alkyl group of 1-20 carbon numbers or acyl group which may have the hydrogen atom and the substituent.)

3) An antireflection film ingredient constituent given in the above 1 whose functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity is characterized by being the organic radical which has an epoxy group at the end.

[0010] 4) An antireflection film ingredient constituent given in the above 1 characterized by the functional group of the crosslinking reaction nature contained in said low-molecular extinction agent or polymerization reactivity being at least one of the radicals shown by $-\text{X}-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$. (Here, R' expresses a hydrogen atom, a methyl group, a halogen atom, or a cyano group.) X expresses the divalent radical which combined single bond, the alkylene group of 1-20 carbon numbers, the arylene radical of 1-20 carbon numbers, a $-\text{C}(=\text{O})$ -radical, a $-\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -radical, a $-\text{O}$ -radical, a $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ -radical, or these two radicals or more.

[0011] 5) An antireflection film ingredient constituent given in either [to which the aromatic compound or hetero aromatic compound which forms the frame of said low-molecular extinction agent is characterized by having a naphthalene ring / said] 1-4.

6) The resist pattern forming method characterized by using the antireflection-film ingredient constituent of a publication for either of the above 1-5.

[0012]

[Embodiment of the Invention] The antireflection film ingredient constituent of this invention contains the polymeric materials of the amount of macromolecules, and the low-molecular extinction agent of low molecular weight.

[0013] In this invention, the molecular weight of a low-molecular extinction agent is 1000 or less, and 88 is [2000 or less] preferably desirable as a lower limit of the molecular weight of a low-molecular extinction agent. 193nm of 248nm of 365nm of molar extinction coefficients to one of wavelength light of a low-molecular extinction agent is 200000 or less [30000 or more] more preferably 20000 or more 10000 or more. In addition, the molar extinction coefficient of the antireflection film which generally uses wavelength light (365nm, 248nm, or 193nm) for photoresist exposure light in many cases, and is formed in a photoresist process is so desirable that it is high to such wavelength light. Even if it forms an antireflection film as the molar extinction coefficient to such wavelength light is less than 10000, sufficient acid-resisting effectiveness appears and is not desirable. Here, 365nm, 248nm, after dissolving a low-molecular extinction agent in water or an organic solvent and the molar extinction coefficient (epsilon) to one of wavelength light measures the absorbance of the solution with UV spectrophotometer, it can be measured by the formula of Beer 193nm.

[0014] Such a low-molecular extinction agent is good to contain a specific ring or a specific hetero ring structurally. That is, it is good to have the KUROMO forehead (chromophore) who makes pi electron

conjugated system mother-nucleus structure. Little direction of the number of aromatic series carbon is desirable. If there is many aromatic series carbon, there is an inclination for a dry etching rate to become slow, and it is not desirable. The number of aromatic series carbon is 14 or less [6 or more] still more preferably 18 or less [6 or more] preferably.

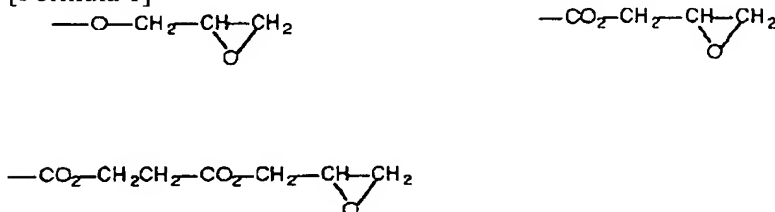
[0015] The benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a phenanthrene ring are mentioned as the example of the ring which forms the frame of a low-molecular extinction agent, and the hetero ring of 5 which has oxygen, such as a thiophene ring, a furan ring, a pyrrole ring, an imidazolyl ring, an iso thiazoyl ring, a PIRAZOIRU ring, an iso KISAZOIRU ring, the Indore ring, and an indazole ring, nitrogen, and a sulfur atom in endocyclic - 14 members is mentioned as the example of a hetero ring. The thing containing sulfur atoms, such as a thiophene ring which can gather a film refractive index also in this, is desirable. The benzene ring, a naphthalene ring, and a phenanthrene ring are desirable also in the above-mentioned ring or a hetero ring. Especially, a naphthalene ring is desirable.

[0016] A low-molecular extinction agent has more preferably two or more functional groups of crosslinking reaction nature or polymerization reactivity six or less [4 or more] eight or less [3 or more] in such a ring or a hetero ring at intramolecular. As such a functional group that a low-molecular extinction agent has, a -CH₂ OR radical is desirable. - R in a CH₂ OR radical may express a hydrogen atom, the alkyl group of 1-20 carbon numbers, or the acyl group of 1-20 carbon numbers, and these may have the substituent. As an alkyl group of 1-20 carbon numbers, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, a heptyl radical, an octyl radical, a 2-ethyl-hexyl group, a lauryl radical, a stearyl radical, a nonyl radical, a deca nil radical, etc. are mentioned. As an acyl group of 1-20 carbon numbers, an acetyl group, an ethyl carbonyl group, benzoyl, etc. are mentioned. - Specifically, it is -CH₂ as a CH₂ OR radical. An OH radical and -CH₂ OCH₃ A radical and -CH₂ OC two H₅ A radical and -CH₂ OCOCH₃ A radical etc. is mentioned.

[0017] Moreover, as a functional group of crosslinking reaction nature or polymerization reactivity, the organic radical which contains an epoxy group in an end is also desirable. The following examples can be given as an organic radical which contains an epoxy group in an end.

[0018]

[Formula 1]



[0019] Furthermore, it is -X-C(R')=CH₂ as a functional group of crosslinking reaction nature or polymerization reactivity. The radical which can be expressed is also desirable. R' expresses a hydrogen atom, a methyl group, a halogen atom, or a cyano group among a formula. X expresses the divalent radical which combined single bond, the alkylene group of 1-20 carbon numbers, the arylene radical of 6-20 carbon numbers, a -C(=O)-radical, a -C(=O)-O-radical, a -O-radical, a -O-C(=O)-radical, or these radicals two or more. Specifically, a methylene group, ethylene, a propylene radical, a butylene radical, a pentene radical, a hexylene radical, a pentene radical, a cyclo hexylene radical, 2-hydroxy ethylene, a chloroethylene radical, etc. can be mentioned as an alkylene group of the 1-20 above-mentioned carbon numbers. As an arylene radical of the 6-20 above-mentioned carbon numbers, a phenylene group, a naphthylene radical, an anthrylene radical, a phenan SURIREN radical, etc. can be mentioned. As such a functional group, an acryloyl radical or a methacryloyl radical, a styryl radical, a vinyl ether radical, and a vinyl ketone group can be mentioned preferably.

[0020] An above-mentioned ring or an above-mentioned hetero ring may have the following substituents which are not cross-linking, either and are not polymerization nature, either, for example in addition to the above functional groups. Specifically, the organic radical of carbon numbers 1-20 can be mentioned. As an organic radical, an alkyl group, an alkenyl radical, an acyl group, an alkoxy group, and an alkoxy carbonyl group can be mentioned, for example. Other than an organic radical, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom, a nitro group, a cyano group, a hydroxy group, the amino group, etc. can be mentioned. furthermore, -SR₄ Or -NR₅ five R₆ ***** -- the radical which can be expressed, or R₅ R₆ The morpholino radical which a nitrogen atom is united and forms annular can be mentioned. Here, it is R₄. The

hydrocarbon group whose carbon number is 1-20 pieces is expressed. R5 and R6 A hydrogen atom or the hydrocarbon group of 1-20 carbon numbers is expressed respectively, and even if mutually the same, you may differ.

[0021] - SR4 R4 in the shown formula ***** -- a methyl group, an ethyl group, and n-propyl group -- i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, a cyclohexyl radical, n-octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, n-nonyl radical, n-decyl group, n-lauryl radical, and n-stearyl radical are desirable. In the semantics in which a dry etching rate is not reduced, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, Especially hydrocarbon-group [of the non-annular carbon numbers 1-6 such as i-propyl group n-butyl, i-butyl t-butyl, n-pentyl radical, and n-hexyl group,], 2-hydroxyethyl radical, allyl group, 2, 3-dichloro propyl group, 2, and 3-dibromopropyl radical is desirable. Two or more R4 in the same molecule It may not necessarily be altogether the same and two or more different things may be mixed.

[0022] - NR five R6 R5 in the shown formula, and R6 ***** -- an each methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, and t-butyl are desirable, and suitable also for a morpholino radical.

[0023] Generally the above low-molecular extinction agents are stable during room temperature preservation. if it heats at 130 degrees C - 200 degrees C -- the reactant functional group by the side of polymeric materials -- and/or, crosslinking reaction or a polymerization reaction is caused by the low-molecular extinction agent comrade. Therefore, it will harden, if it applies and heats combining polymeric materials to a predetermined substrate, and an antireflection film is formed on a substrate, and a low-molecular extinction agent is introduced into a polymeric-materials network. A coloring component permeates into the photoresist film by this, and unexpected INTAMIKISHINGU which distorting a mask image etc. had is prevented. Moreover, the effectiveness of a low-molecular extinction agent of having a high molar extinction coefficient to photoresist exposure light, and preventing the reflected light is also high.

[0024] The above low-molecular extinction agents are compoundable by the following approaches, for example. - The low-molecular extinction agent which has a CH2 OR radical is -CH2 by making the compound or hetero ring compound which has a hydroxyl group or an amino group (the alkylation amino group is also good) on a ring react with formalin under alkaline conditions. An OH radical is introduced. It is compoundable by heating and changing into a -CH2 OR radical with an acid catalyst, under an alcoholic (ROH) existence after that.

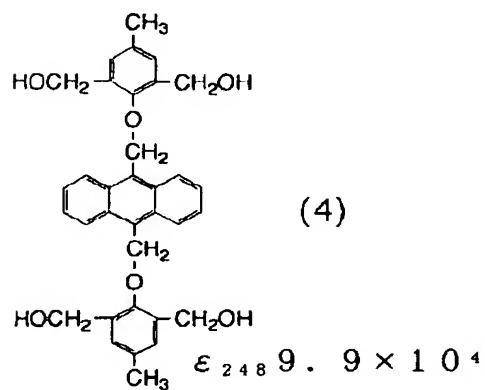
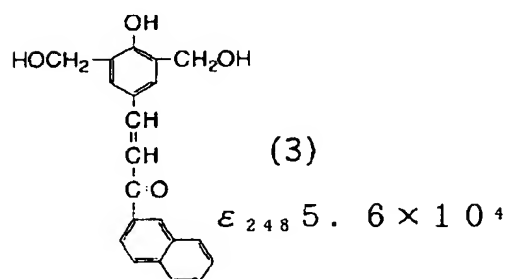
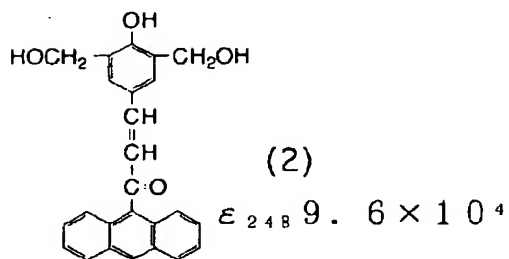
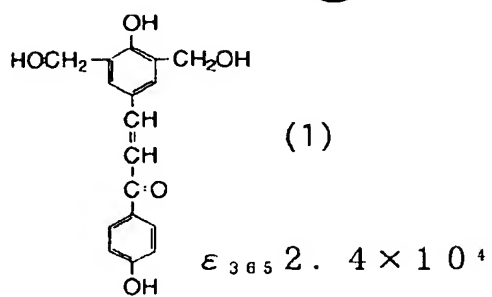
[0025] The low-molecular extinction agent which has the organic radical which has an epoxy group at the end is compoundable by making the ring which has a hydroxyl group or a carboxyl group, or a hetero ring compound react with the bottom epichlorohydrin of basic catalyst existence.

[0026] - X-C(R') =CH2 The low-molecular extinction agent which has a radical is compoundable by making the ring which has a hydroxyl group or an amino group, or a hetero ring compound react with acrylic-acid (meta) chloride under basic-catalyst existence, or making the ring or hetero ring compound containing a carboxyl group react with glycidyl (meta) acrylic-acid chloride under basic-catalyst existence.

[0027] The following is concrete can be mentioned as a low-molecular extinction agent which can compound by such an approach etc. and can be used with the antireflection film ingredient constituent of this invention.

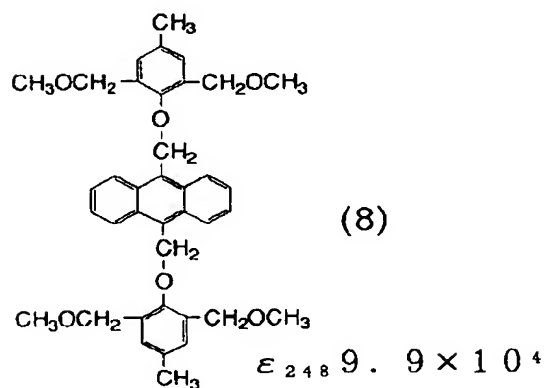
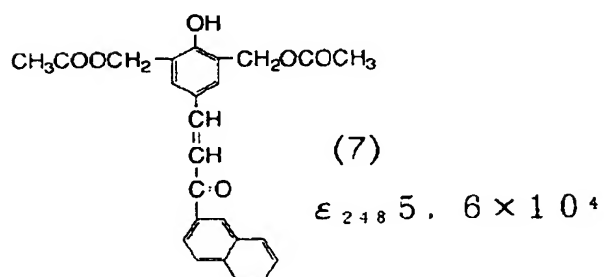
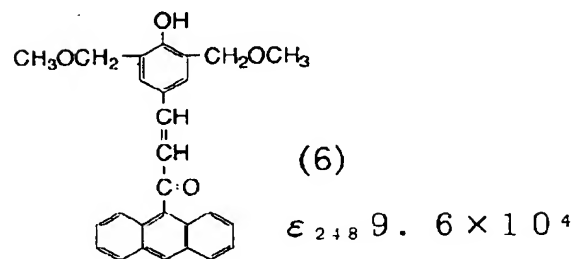
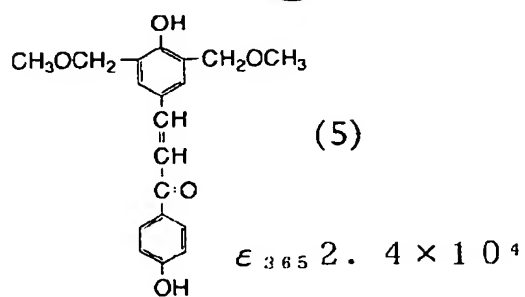
[0028]

[Formula 2]

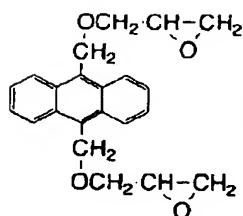
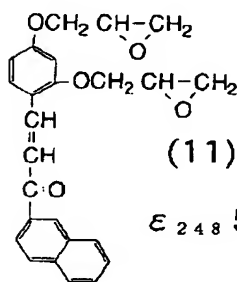
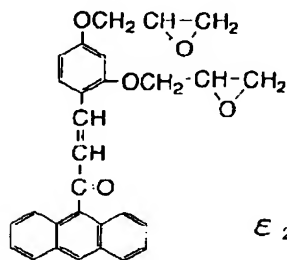
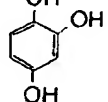


[0029]

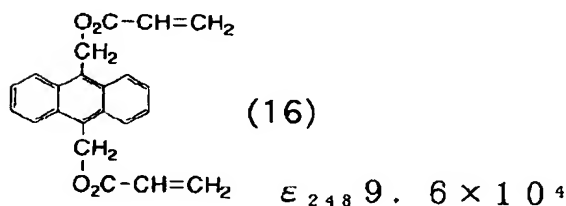
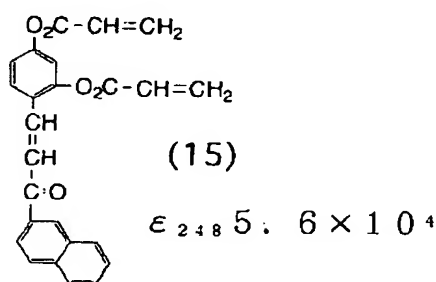
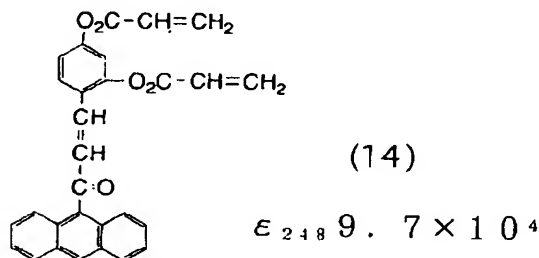
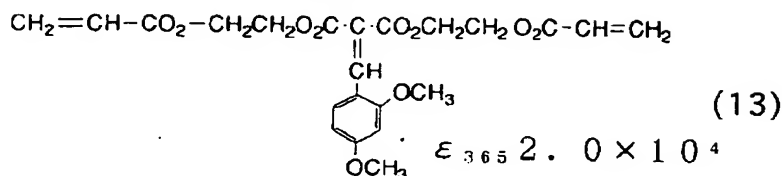
[Formula 3]



[0030]
[Formula 4]



[0031]
[Formula 5]



[0032] The content in the antireflection film ingredient constituent of these extinction nature low molecular weight compound is 5 - 40 % of the weight preferably two to 60% of the weight to total solids.

[0033] The antireflection film ingredient constituent of this invention contains the following polymeric materials with the above low-molecular extinction agents. That in which crosslinking reaction occurs between above-mentioned low-molecular extinction agents meltable to a solvent as polymeric materials at the time of heating is desirable. Furthermore, the polymeric materials by which dry etching is carried out more quickly than the binder used for resists, such as novolak resin, are desirable.

[0034] As such polymeric materials, polyacrylic ester, a polyacrylic acid amide, polymethacrylic acid ester, a polymethacrylic acid amide, polyvinyl alcohol, polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, polystyrene, a polyvinyl phenol, acetic-acid polyvinyl, etc. can be mentioned, for example. It may be a homopolymer or you may be a copolymer. the case of a copolymer -- a random polymer, a block polymer, and a graft polymer -- any are sufficient. Moreover, the polymer which has a hetero atom can also be mentioned in principal chains, such as polyurethane, polyester, poly urea, a polyether, and polyimide. These are [work which raises a dry etching rate] and are desirable.

[0035] As a monomer which forms such a polymer, acrylic ester, methacrylic ester, acrylamides, methacrylamide, an allyl compound, vinyl ether, vinyl ester, styrene, and crotonic-acid ester can mention the compound which has an addition polymerization nature unsaturated bond, for example.

[0036] Specifically For example, acrylic ester, for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10) acrylate for example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, and acrylic-acid propyl -- Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid amyl, acrylic-acid cyclohexyl, Acrylic-acid ethylhexyl, acrylic-acid octyl, acrylic-acid-t-octyl, Chlorethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate 2, 2-dimethyl hydroxypropyl acrylate, 5-

hydroxy pentyl acrylate, trimethylol propane monoacrylate, Pentaerythritol monoacrylate, benzyl acrylate, methoxybenzyl acrylate, Aryl acrylate (for example, phenyl acrylate, hydroxyphenyl acrylate, etc.), such as furfuryl acrylate and tetrahydrofurfuryl acrylate;

[0037] methacrylic ester (for example, methyl methacrylate --), for example, alkyl (carbon atomic number of alkyl group has desirable thing of 1-10.) methacrylate Ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, t-butyl methacrylate, amyl methacrylate, hexyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, benzyl methacrylate, KURORU benzyl methacrylate, Octyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 5-hydroxy pentyl methacrylate, 2, and 2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate, Trimethylol propane mono-methacrylate, pentaerythritol mono-methacrylate, Aryl methacrylate (for example, phenyl methacrylate, hydroxyphenyl methacrylate, cresyl methacrylate, naphthyl methacrylate, etc.), such as furfuryl methacrylate and tetrahydrofurfuryl methacrylate;

[0038] Acrylamides, for example, acrylamide, N-alkyl acrylamide, (As an alkyl group, there are the thing of the carbon atomic numbers 1-10, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, t-butyl, a heptyl radical, an octyl radical, a cyclohexyl radical, benzyl, a hydroxyethyl radical, benzyl, etc.) N-aryl acrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a tolyl group, a nitrophenyl group, a naphthyl group, a cyanophenyl radical, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc.) N and N-dialkyl acrylamide (as an alkyl group, the carbon atomic numbers 1-10) for example, there are a methyl group, an ethyl group, butyl, an isobutyl radical, an ethylhexyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N and N-aryl acrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.) N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methylacrylamide, N-2-acetamidoethyl-N-acetyl acrylamide, etc.;

[0039] Methacrylamide, for example, methacrylamide, N-alkyl methacrylamide (as an alkyl group, the carbon atomic numbers 1-10) for example, there are a methyl group, an ethyl group, t-butyl, an ethylhexyl radical, a hydroxyethyl radical, a cyclohexyl radical, etc. N-aryl methacrylamide (as an aryl group, there are a phenyl group, a hydroxyphenyl radical, a carboxyphenyl radical, etc.) N and N-dialkyl methacrylamide (there are an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. as an alkyl group.) N and N-diaryl methacrylamide (there is a phenyl group etc. as an aryl group.), N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl methacrylamide, ;, such as N-ethyl-N-phenyl methacrylamide, -- an allyl compound (for example, an acetic-acid allyl compound --), for example, allyl ester Allyloxy ethanol, such as allyl caproate, a caprylic-acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palmitic-acid allyl compound, a stearin acid allyl compound, allyl benzoate, an acetoacetic-acid allyl compound, and a lactic-acid allyl compound etc.;

[0040] vinyl ether (for example, hexyl vinyl ether --), for example, alkyl vinyl ether Octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, ethylhexyl vinyl ether, Methoxy ethyl vinyl ether, ethoxyethyl vinyl ether, KURORU ethyl vinyl ether, The 1-methyl -2, 2-dimethyl propyl vinyl ether, 2-ethyl butyl vinyl ether, Hydroxyethyl vinyl ether, diethylene-glycol vinyl ether, Dimethylaminoethyl vinyl ether, diethylamino ethyl vinyl ether, Butylamino ethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, tetrahydrofurfuryl vinyl ether, etc., Vinyl aryl ether (for example, vinyl phenyl ether, the vinyl tolyl ether, vinyl KURORU phenyl ether, vinyl -2, 4-dichloro phenyl ether, the vinyl naphthyl ether, the vinyl anthranil ether, etc.);

[0041] Vinyl ester, for example, vinyl butyrate, vinyl iso butyrate, Vinyl trimethyl acetate, vinyl diethyl acetate, vinyl BARETO, Vinyl caproate, vinyl KURORU acetate, vinyl dichloro acetate, Vinyl methoxy acetate, vinyl butoxy acetate, vinyl phenyl acetate, Vinyl acetoacetate, vinyl lactate, vinyl-beta-phenyl butyrate, vinyl cyclohexyl carboxylate, benzoic-acid vinyl, salicylic acid vinyl, Krol benzoic-acid vinyl, tetra-KURORU benzoic-acid vinyl, naphthoic-acid vinyl, etc.;

[0042] styrene, for example, styrene, and alkyl styrene (for example, methyl styrene --) Dimethyl styrene, trimethyl styrene, ethyl styrene, diethyl styrene, Isopropyl styrene, butyl styrene, hexyl styrene, cyclohexyl styrene, DESHIRU styrene, benzyl styrene, KURORU methyl styrene, trifluormethyl styrene, alkoxy styrene (for example, methoxy styrene --), such as ethoxy methyl styrene and acetoxy methyl styrene halogen styrene (for example, KURORU styrene --), such as 4-methoxy-3-methyl styrene and dimethoxy styrene Dichloro styrene, TORIKURORU styrene, tetra-KURORU styrene, pen TAKURORU styrene, bromine styrene and a jib -- ROM styrene, iodine styrene, and Fluor styrene -- Tori Fluor styrene, 2-bromine-4-trifluormethyl styrene, hydroxystyrene (for example, 4-hydroxystyrene --), such as 4-Fluor-3-trifluormethyl styrene 3-hydroxystyrene, 2-hydroxystyrene, 4-hydroxy-3-methyl styrene, 4-hydroxy - Carboxy styrene, such as 3, 5-dimethyl styrene, 4-hydroxy-3-methoxy styrene, and 4-hydroxy-3-(2-hydroxybenzyl) styrene;

[0043] Crotonic-acid ester (for example, dimethyl itaconate, itaconic-acid diethyl, dibutyl itaconate, etc.), for example, crotonic-acid alkyl (for example, crotonic-acid butyl, crotonic-acid hexyl, glycerol mono-crotonate, etc.); itaconic-acid dialkyls.; the dialkyl ester (for example, dimethyl MARERETO,

dibutylfumarate, etc.) or monoalkyl ester of a maleic acid or boletic acid;

[0044] There are an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, an itaconic acid, a maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, MAREIRO nitril, etc. In addition, what is necessary is just the unsaturated compound of addition polymerization nature which can be copolymerized. Each of these may be used independently, may be put together and may be used. The above-mentioned polymeric materials to which it comes to carry out the polymerization of such a monomer permute the reactant functional group corresponding to the functional group by the side of a low-molecular extinction agent, for example by the side chain, and have it.

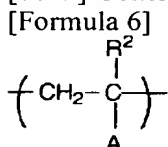
[0045] When the functional group for example, by the side of a low-molecular extinction agent is a -CH₂ OR radical, as for the functional group by the side of a low-molecular extinction agent, and the functional group by the side of reactant corresponding polymeric materials, the 2nd place, - OH radical or - OH radical, and the 4th place can mention the ring radical of a vacancy. The functional group by the side of a low-molecular extinction agent is -X-C(R')=CH₂. When it is a radical, an alcoholic-OH radical, a phenol nature-OH radical, and a carboxyl group can be mentioned. In the case of the organic radical in which the functional group by the side of a low-molecular extinction agent contains an epoxy group, an allyl group, an acrylic radical, an methacrylic radical, a styryl radical, etc. can be mentioned as an example.

[0046] The content of the repeat structural unit which the functional group which has reactivity with a low-molecular extinction agent permuted is preferably good in it being 40 - 90 % of the weight still more preferably 30 to 97% of the weight ten to 99% of the weight in the whole polymeric materials.

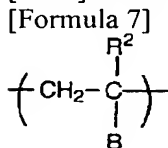
[0047] The above-mentioned polymeric materials may have the extinction nature machine further in the intramolecular. As an example of the radical of such extinction nature, JP,6-118631,A, JP,6-1186565,A, JP,8-245126,A, JP,8-208631,A, and the example currently used for JP,8-276573,A by the polymer of a publication can be given. It raises an acid-resisting operation with a low-molecular extinction agent and is desirable when it has such an extinction nature machine. As a content in the polymeric materials of such an extinction nature machine, it is good 30 or less % of the weight in the whole polymeric materials in it being 20 or less % of the weight preferably.

[0048] Such polymeric materials may permute the radical of crosslinking reaction nature also in the repeat unit in the principal chain. For example, a repeat unit as shown by the following formula can be mentioned.

[0049] General formula (I)



[0050] General formula (II)

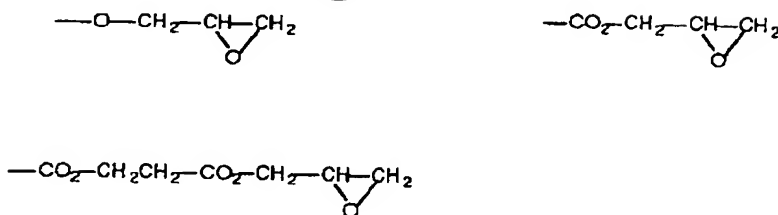


[0051] The inside of the above-mentioned formula (I), and R² A hydrogen atom, a methyl group, a chlorine atom, a bromine atom, and a cyano group are expressed. A is at the end. - It is CH₂. An OH radical or -CH₂ OR⁷ A radical and -CH₂ OCOCH₃ The organic functional group which has a radical is expressed. - CH₂ OR⁷ Inner R⁷ A carbon number expresses the hydrocarbon group to one to 20 pieces. As an organic functional group expressed with A, it is -CONHCH₂ preferably. An OH radical and -CONHCH₂ OCH₃ A radical and -CH₂ OCOCH₃ A radical and -C₆ H₄ CH₂ An OH radical and -C₆ H₄ CH₂ OCH₃ A radical or -CONHC(CH₃)₂ CH₂ COCH₃ The radical to which the radical was made to react with formalin can also be mentioned.

[0052] The inside of the above-mentioned formula (II), and R² It is synonymous with the above and is the organic functional group which has an epoxy group at the end as B. If it introduces into an end, as an example of a desirable epoxy group, it can illustrate by the following formulas.

[0053]

[Formula 8]



[0054] As a content in the macromolecule of the repeat structural unit shown by the above-mentioned general formula (I) or the formula (II), 5 - 30-mol % is desirable to all monomeric units, and it is 10 - 20-mol % more preferably. The material by which dry etching is carried out more quickly [it is meltable to a solvent and] than the binder used for resist layers, such as novolak resin, especially in this invention is desirable also in the above polymeric materials.

[0055] although there is fluctuation with the solvent which uses the molecular weight of the polymeric materials which coexist in a solvent with a low-molecular extinction agent, the solution viscosity demanded, the film configuration demanded -- as a weighted mean -- 1000-1 million -- desirable -- 2000-300000 -- it is 3000-200000 still more preferably. as the content in the constituent of such polymeric materials -- usually -- the inside of the solid content 100 weight section, and 5 - 20 weight section -- the range of 8 - 15 weight section is preferably good. The antireflection-film ingredient of this invention is applied on a silicon substrate etc., and a photoresist layer is applied and used for it on it. It is the semantics which prevents interface mixing (INTAMIKISHINGU) with the photoresist to finish further, and it is good to mix a heat cross linking agent further.

[0056] It is also possible to contain (A) further as further heat cross linking agent used with the above-mentioned low-molecular extinction agent. (A) The melamine compound permuted by at least one substituent chosen from the methylol radical, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group, a guanamine compound, a glycoluril compound, or an urea compound [0057] (A) In the case of a melamine compound, in the case of 2-6, a glycoluril compound, a guanamine compound, and an urea compound, the number which the methylol radical contained in a component, the alkoxy methyl group, and the acyloxy methyl group have permuted is 2-4, but in the case of a melamine compound, in the case of 5-6, a glycoluril compound, a guanamine compound, and an urea compound, it is 3-4 preferably.

[0058] Each of these methylol radical content compounds is obtained by making a melamine, glycoluril, guanamine, or urea react with formalin by basic catalyst existence-ization of a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, tetra-alkylammonium hydroxide, etc.

[0059] Moreover, an alkoxy methyl group content compound is obtained by heating the above-mentioned methylol radical content compound in alcohol under acid-catalyst existence, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and methansulfonic acid. An acyloxy methyl group content compound is obtained by carrying out mixed stirring of the methylol radical content compound with a basic catalyst existence-ized acyl chloride.

[0060] Hereafter, the example of a compound of having these above-mentioned substituents is given. The compound in which 1-5 of the methylol radical of the compound which 1-5 of the methylol radical of for example, a hexa methylol melamine, a hexamethoxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine methoxymethyl-ized or its mixture, a hexamethoxy ethyl melamine, a hexa acyloxy methyl melamine, and a hexa methylol melamine carried out acyloxy methylation as a melamine compound, or its mixture is mentioned.

[0061] The compound in which 1-3 methylol radicals of the compound which 1-3 methylol radicals, for example, tetra-methylol guanamine, tetramethoxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine, methoxymethyl-ized or its mixture, tetramethoxy ethyl guanamine, tetra-acyloxy methyl guanamine, and tetra-methylol guanamine carried out acyloxy methylation as a guanamine compound, or its mixture is mentioned.

[0062] As a glycoluril compound, the compound which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril, tetramethoxy methyl glycoluril, and tetra-methylol glycoluril methoxymethyl-ized, for example or its mixture, the compound in which 1-3 of the methylol radical of tetra-methylol glycoluril carried out acyloxy methylation, or its mixture is mentioned.

[0063] As an urea compound, the compound which 1-3 methylol radicals, tetra-methylol urea, tetramethoxy methyl urea, and tetra-methylol urea, methoxymethyl-ized, for example or its mixture, tetramethoxy ethyl urea, etc. are mentioned.

[0064] Moreover, in the constituent of this invention, the polyfunctional monomer containing two or more polymerization nature machines (for example, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, a styryl radical, etc.) may be added. Very many such polyfunctional monomers are known, for example, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, bisphenol A JIJI (meta) acrylate, ethylene glycol glycerol RUTORI (meta) acrylate, etc. are marketed. The content in the constituent of this invention of auxiliary heat cross linking agents, such as these (A) components and a polyfunctional monomer, is 5 - 20 % of the weight more preferably two to 40% of the weight to solid content.

[0065] As a low-molecular extinction agent, it is a formula. $-X-C(R')=CH_2$ When the compound which has the functional group which can be shown is used, a thermal polymerization initiator and a dark polymerization retarder may be added. As a thermal polymerization initiator, various peroxy mold initiators and azo mold initiators are used, and, as for all, it is desirable that decomposition temperature is the following whenever [bridge formation after use stoving temperature] beyond spreading temperature. As an addition of a thermal polymerization initiator, 0.05 - 2 % of the weight is desirable to the total solids of the constituent of this invention, and it is 0.1 - 1 % of the weight more preferably.

[0066] Various phenol system compounds are used as a dark polymerization retarder, and methoxy phenol, hydroquinone, 2, and 6-G t-butylphenol etc. is mentioned as an example. As an addition of a dark polymerization retarder, 0.01 - 0.5 % of the weight is desirable to the total solids of the constituent of this invention, and it is 0.03 - 0.3 % of the weight more preferably.

[0067] To the antireflection film ingredient constituent of this invention, it is possible to add the further extinction agent, an adhesion assistant, and a surfactant if needed. As an extinction agent added to the above-mentioned constituent, the extinction agent of marketing of a publication can be mentioned to "the technique and commercial scene" (CMC publication) of industrial use coloring matter, and a color handbook (edited by Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan). For example C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 and 124, C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 and 73, and C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 and 210, C. I. Disperse Violet 43 and C. I. Disperse Blue 96 and C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 and 163, and C. I. Solvent Orange 2 and 45, C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 and 49, C. I. Pigment Green 10, C. I. Pigment Brown The 2nd grade can be used suitably. An extinction agent is usually preferably blended at a rate below 30 weight sections below 50 weight sections to the antireflection film ingredient constituent 100 weight section.

[0068] An adhesion assistant raises the adhesion of a substrate, or a resist and an antireflection-film ingredient constituent, and is mainly added for the purpose for making it a resist not exfoliate especially in an etching process. As an example, trimethylchlorosilane, dimethyl vinyl chlorosilane, Chlorosilanes, such as methyl diphenyl chlorosilane and chloro methyl dimethyl chlorosilane Trimethylmethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, methyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as a dimethyl vinyl ethoxy silane, diphenyldimethoxysilane, and phenyltriethoxysilane Hexamethyldisilazane, N, and N'-screw (trimethyl SHIRIN) urea, Silazanes, such as dimethyl trimethyl silylamine and a trimethylsilyl imidazole Vinyl trichlorosilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, Silanes, such as gamma-aminopropyl triethoxysilane and gamma-glycidoxypolytrimethoxysilane Benzotriazole, benzimidazole, indazole, an imidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercapto bends thiazole, Ureas, such as heterocycle-like compounds, such as 2-mercapto benzoxazole, urazole thiouracil, mercaptoimidazole, and mercaptopyrimidine, and 1 and 1-dimethylurea, 1, and 3-dimethylurea, or a thiourea compound can be mentioned. These adhesion assistants are usually preferably blended at a rate of under 5 weight sections under 10 weight sections to the antireflection film ingredient constituent 100 weight section.

[0069] A surfactant can be blended with the antireflection film ingredient constituent of this invention in order to raise spreading nature, such as striae SHIYON, further. As a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Poxoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene cetyl ether, Poxoxyethylene alkyl ether, such as the polyoxyethylene oleyl ether Poxoxyethylene alkyl aryl ether, such as the polyoxyethylene octyl phenol ether and the polyoxyethylene nonyl phenol ether Poxoxyethylene polyoxypropylene block copolymers Sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, and sorbitan tristearate Poxoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, Poxoxyethylenesorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, The Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, such as polyoxyethylene sorbitan tristearate, EFUTOTSUPU EF301, EF303, and EF352 (new Akita formation Make), The megger fucks F171 and F173 (Dainippon Ink make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), Fluorochemical surfactants, such as the Asahi guard AG710, Sir

chlorofluorocarbon S-382, and SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), Organosiloxane polymer KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), an acrylic-acid system or methacrylic-acid system (**), polymerization poly flow No.75, No.95 (product made from Kyoeisha Fats-and-oils Chemical industry), etc. can be mentioned. A fluorochemical surfactant and a silicon system surfactant are especially desirable among these surfactants.

[0070] The loadings of these surfactants are usually below 1 weight section preferably below 2 weight sections per solid content 100 weight section in the constituent of this invention. You may add independently and these surfactants can also be added in some combination.

[0071] The antireflection film ingredient constituent of this invention contains polymeric materials and a low-molecular extinction agent in a solvent. As a solvent containing polymeric materials etc., ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, methyl-cellosolve acetate, Ethylcellosolve acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol propyl ether acetate, toluene, a xylene, A methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy 2-methyl ethyl propionate, ETOSHIKI ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy 3-methyl butanoic acid methyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, ethyl acetate, butyl acetate, methyl lactate, ethyl lactate, etc. can be used. These organic solvents are independent or are used in two or more sorts of combination.

[0072] Furthermore, high boilers, such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, and benzyl ethyl ether, can be mixed and used.

[0073] In these solvents, propylene glycol methyl ether acetate, 3-ethoxy ethyl propionate, and ethyl lactate are desirable from a viewpoint of safety.

[0074] The above-mentioned solvent is usually good for 70 - 95 weight section to be desirable, and to use in the range of 80 - 92 weight section more preferably to the solid content 100 weight section.

[0075] The above-mentioned photoresist antireflection film ingredient constituent of this invention is usually used as follows. That is, the above-mentioned antireflection film ingredient constituent is applied by the suitable methods of application, such as a spinner and a coating machine, on substrates (example: transparence substrates, such as silicon / diacid-ized silicon leather **, a glass substrate, and an ITO substrate etc.) which are used for manufacture of a precision integrated circuit device. subsequently, this substrate is heated with the obtained paint film, and polymeric materials and a low-molecular extinction agent are reacted -- making -- bridge formation -- or a polymerization is carried out, an antireflection film ingredient constituent is stiffened, and the antireflection film of 0.01-3.0 micrometers of thickness is created preferably. Whenever [stoving temperature] is 80-250 degrees C, and heating time is for 1 - 120 minutes. Thus, a photoresist is applied on the obtained antireflection film and it exposes through a predetermined mask. As the exposure light source, g line (435nm) of mercury, i line (365nm), a KrF excimer laser (248nm), an ArF excimer laser (193nm), etc. are mentioned here. Subsequently, it heats if needed (PEB:Post Exposure Bake) and negatives are developed using a developer. Subsequently, a rinse is carried out, it dries and a photoresist pattern is obtained on a substrate.

[0076] as the photoresist applied on the antireflection film in this invention -- a negative and a positive type, although all can be used The positive resist which consists of novolak resin and a 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonate, The chemistry magnification mold resist which consists of a binder which has the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate, Or the chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which an alkali fusibility binder, a photo-oxide generating agent, and an acid decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist, Or there is a chemistry magnification mold resist which consists of a low molecular weight compound which the binder and acid which have the radical which a photo-oxide generating agent and an acid decompose [radical] and raises an alkali dissolution rate decompose [low molecular weight compound], and raises the alkali dissolution rate of a resist. For example, FHi[by the Fuji hunt microelectronics company]-620BC and ARCH-2 are mentioned.

[0077] When the antireflection-film ingredient constituent of this invention is used, as a developer of a positive type photoresist constituent A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, Inorganic alkali, such as a meta-sodium silicate and aqueous ammonia, ethylamine, Secondary amines, such as primary amines, such as n propylamine, diethylamine, and G n butylamine Tertiary amines, such as triethylamine and methyl diethylamine, dimethylethanolamine, The water solution

of alkali, such as annular amines, such as quarternary ammonium salt, such as alcoholic amines, such as triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, and a choline, a pyrrole, and a piperidine, can be used. Furthermore, surfactants, such as alcohols, such as isopropyl alcohol, and the Nonion system, can also be used for the water solution of the above-mentioned alkali, carrying out suitable amount addition. the inside of these developers -- desirable -- quaternary ammonium salt -- they are tetramethylammonium hydroxide and a choline still more preferably.

[0078]

[Example] Although the example of this invention is shown and the contents of this invention are explained concretely hereafter, this invention is not limited to these.

The low-molecular extinction agent shown by synthetic example 1 example (1) was compounded. 4-hydroxy benzaldehyde 122g and 4-hydroxy acetophenone 136g were dissolved in ethanol 600ml. 10g of methansulfonic acid was added there, and it was made to react at 65 degrees C for 6 hours. 2l. of distilled water was added there, and 140g of yellowish-brown-color crystals was obtained. After melting this to methanol 400ml, 40g of sodium hydroxides and 200ml (37%) of formalin aqueous solution were added. The back acetic acid made to react at 45 degrees C for 6 hours neutralized, and the specified substance was obtained by adding distilled water there. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (52% and 365nm) in yield] (epsilon 365) -- 2.4×10^4 it was .

[0079] The low-molecular extinction agent shown by synthetic example 2 example (5) was compounded. 50g of bis-methylol objects acquired in the above-mentioned synthetic example 1 was dissolved in methanol 1000ml, and 5g of sulfuric acids was made to react at addition and 50 degrees C there for 4 hours. After neutralizing using a barium carbonate, **** removed the salt. Using the evaporator, after concentration, distilled water was added and the specified substance was deposited. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (65% and 365nm) in yield] (epsilon 365) -- 2.4×10^4 it was .

[0080] The low-molecular extinction agent shown by synthetic example 3 example (9) was compounded. Dimethyl malonate [132] and 2 and 4-dihydroxy benzaldehyde 138g was dissolved in methanol 700ml. 10g of methansulfonic acid was added there, and it was made to react at 60 degrees C for 6 hours. Distilled water was added there and the depositing crystal was ****(ed). It is made to dissolve in 2l. of ethylene glycol as it is, and after a crystal added 10g of sulfuric acids, it was made to react at 100 degrees C for 8 hours. Distilled water was added and the diol object was deposited. Yield was 74%. It glycidyl-ized using epichlorohydrin in the pyridine, and the specified substance was obtained. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (63% and 365nm) in yield] (epsilon 365) -- 2.0×10^4 it was .

[0081] The acrylic polymer which permuted the synthetic low-molecular extinction agent of the extinction agent used for the example 1 of a comparison was compounded as follows. After dissolving 4'-(3-methyl-4-methoxycinnamoyl) phenyl acrylate 18g, 4.5g of methacrylic acids, and 9g of glycidyl methacrylates in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. It is V-65 (Wako Pure Chem product) as a polymerization initiator. 50mg was added 3 times every 2 hours. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 9000 in standard polystyrene conversion.

[0082] [Example 1] After having used (4-hydroxystyrene)/(2-hydroxyethyl methacrylate) / (methyl methacrylate) 3.0g (polymerization ratio 60/20/20 and weight average molecular weight 4.8×10^4) of copolymers for 2.0g of compounds of this invention obtained in the synthetic examples 1-3 as a binder, dissolving these in propylene glycol methyl ether acetate and considering as a solution 10%, it ****(ed) using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film ingredient constituent was prepared. This was applied on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. Since the compound of the example 1 of a comparison was insoluble in propylene glycol methyl ether acetate, it was made to dissolve in propionic-acid ethoxyethyl, and other binders adjusted the sample similarly [without adding].

[0083] All the thickness of the above-mentioned antireflection film was arranged with 0.17 micrometers. Subsequently, it was immersed in the spreading solvent, for example, gamma-butyrolactone, which uses these antireflection film for a resist, propionic-acid ethoxyethyl, and propylene glycol methyl ether acetate, and checked that it was insoluble to the solvent.

[0084] After applying FHi-620BC (FUJIIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist on the obtained antireflection film and exposing using a contraction projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) (365nm wavelength light) (0.85 micrometers of resist thickness), in 2.38% of

tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 365nm and the dry etching rate were also evaluated.

[0085] here -- the film absorbance of 365nm -- a quartz plate top -- an antireflection film ingredient constituent -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -- it -- Co., Ltd. -- it measured by Shimadzu nature light photometer UV-240.

[0086] Marginal resolution means the marginal resolution in the light exposure reproducing a 0.50-micrometer mask pattern in 0.85 micrometers of thickness. The difference in thickness evaluates the effect affect resolving power, and evaluated the thickness dependency by the ratio of the resolving power in 0.85 micrometers of resist thickness, and the resolving power in 0.87 micrometers of thickness. It is so desirable that a dependency is so low that this value is close to 1.0. a dry etching rate -- a silicon wafer top -- an antireflection film ingredient constituent -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -- it -- the product made from Japanese Vacuum technology -- CSE-1110 -- CF₄ / O₂ It measured under conditions. Moreover, the solution which dissolved the antireflection film ingredient was kept at 50 degrees C for 72 hours, and the stability of preservation with the passage of time was investigated by observing the condition of a solution after that. A result is shown in Table 1.

[0087]

[Table 1]

表 1

化合物	365nm の膜光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	エッチング 速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)	安定性
合成例 1	4. 1 2 4	0. 2 8	0. 9 8	6 8 9	良好
合成例 2	4. 2 5 1	0. 2 9	0. 9 8	6 9 5	良好
合成例 3	4. 1 6 4	0. 2 8	0. 9 8	6 8 3	良好
比較例 1	3. 9 8 4	0. 3 0	0. 9 7	5 8 8	ゲル化

[0088] As shown in Table 1, in the high molecular compound which has identically the extinction nature machine and cross-linking radical of the example 1 of a comparison, a problem is in solvent solubility or stability with the passage of time, and it turns out that this invention is excellent. Moreover, it turns out that it is the antireflection film ingredient constituent which excelled [this invention] also in a film absorbance, resolving power, and a thickness dependency, and was greatly excellent also in the dry etching rate.

[0089] The extinction agent shown by synthetic example 4 example (4) was compounded. After dissolving 9 and 10-screw (chloro methyl) anthracene 27.5g in acetone 200ml, 11g of 2 and 6-screw (hydroxymethyl)-p-cresol was added there. After dividing into every [small quantity] and adding triethylamine 11g, temperature was raised to 50 degrees C, and it was made to react for 2 hours. 500ml of distilled water was added and the product was deposited. The silica gel column chromatography generated the product. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (41% and 248nm) in yield] (epsilon 248) -- 9.9×10^4 [it was -- 0090] The extinction agent shown by synthetic example 5 example (8) was compounded. 10g of bis-methylol objects acquired in the above-mentioned synthetic example 4 was dissolved in methanol 100ml, and 0.5g of sulfuric acids was made to react at addition and 50 degrees C there for 4 hours. After neutralizing using a barium carbonate, **** removed the salt. Using the evaporator, after concentration, distilled water was added and the specified substance was deposited. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (73% and 248nm) in yield] (epsilon 248) -- 9.9×10^4 it was .

[0091] The extinction agent shown by synthetic example 6 example (12) was compounded. 9 and 10-screw

(hydroxymethyl) anthracene 23.8g were melted to dimethylacetamide 100ml. Add epichlorohydrin 10g there, it was made to pyridine-existence--ization-react to it, and the specified substance was obtained. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (67% and 248nm) in yield] (epsilon 248) -- 9.6×10^4 it was .

[0092] The extinction agent shown by synthetic example 7 example (16) was compounded. 9 and 10-screw (hydroxymethyl) anthracene 23.8g were melted to dimethylacetamide 100ml. Add acrylic-acid chloride 11g there, it was made to pyridine-existence--ization-react to it, and the specified substance was obtained. a molar extinction coefficient [as opposed to wavelength light (83% and 248nm) in yield] (epsilon 248) -- 9.6×10^4 it was .

[0093] The acrylic polymer which permuted the synthetic low-molecular extinction agent of the polymer used for the example 2 of a comparison was compounded as follows. 9-hydroxymethyl anthracene (epsilon 248 9.8×10^4 , 248nm) 208g and triethylamine 101g and hydroquinone 1g were dissolved in 1l. of DMF. As reaction mixture solution temperature did not exceed 30 degrees C there, it trickled chlorination acryloyl 90g into it over 2 hours. 2l. of distilled water was added and the depositing rough crystals were collected by ****. The rough crystal was recrystallized with ethanol-water. Yield was 75%. After dissolving acrylic monomer 7g and obtained methyl acrylate 12g in DMF60g, reaction mixture was warmed at 65 degrees C, and nitrogen was ****(ed) in reaction mixture to coincidence for 30 minutes. It is V-65 (Wako Pure Chem product) as a polymerization initiator. 50mg was added 3 times every 2 hours. Reactants were collected as fine particles by reprecipitating in 1l. of distilled water. When GPC analysis of the obtained polymer was performed, weight average molecular weight was 4000 in standard polystyrene conversion.

[0094] [An example 2, the example 2 of a comparison, and example 3 of a comparison] to 2.0g of compounds of this invention obtained in the synthetic examples 4-7 In the synthetic examples 4-6, it is (4-hydroxystyrene) as a binder. -(2-hydroxyethyl methacrylate)- (methyl methacrylate) 3.0g (polymerization ratio 60/20/20 and weight average molecular weight 4.8×10^4) of copolymers For the synthetic example 7, as a binder (Allyl compound methacrylate) -(2-hydroxyethyl methacrylate)- (methyl methacrylate) As 3.0g (polymerization ratio 40/20/40 and weight average molecular weight 5.9×10^4) of copolymers, and a thermal polymerization initiator, V-19 (Wako Pure Chem product) 0.05g, After dissolving these in propylene glycol methyl ether acetate and considering as a solution 10%, using hydroquinone 0.01g as dark polymerization inhibitor, it ****(ed) using the microfilter made from Teflon of 0.10 micrometers of apertures, and the antireflection film ingredient constituent solution was prepared. With the polymeric materials which carried out [above-mentioned] composition, the example 2 of a comparison dissolved hexamethoxy methyl melamine 1.0g in propylene glycol methyl ether acetate as a cross linking agent, and adjusted the sample similarly. The example 3 of a comparison is a 3 and 5-screw (hydroxymethyl)-4-hydroxy-acetophenone (epsilon 248 is 0.8×10^4) (sample adjustment was carried out like the above using what was used and was used for the above-mentioned synthetic examples 4-6 as a binder.) with which replaces with the extinction agent of above-mentioned this invention, and a molar extinction coefficient does not fill 10000.

[0095] These were applied on the silicon wafer using the spinner. 170 degrees C was heated for 3 minutes on the vacuum adhesion type hot plate, and the antireflection film was formed. The antireflection film was similarly formed from the compound of the example of a comparison. The thickness of these antireflection films is 0.17 micrometers.

[0096] Subsequently, it was immersed in the solvent, for example, gamma-butyrolactone, which uses this antireflection film for a resist, propionic-acid ethoxyethyl, and propylene glycol methyl ether acetate, and checked that it was insoluble to that solvent. As exposure afterbaking, after applying ARCH-2 (FUJIIHANTO Electronics Technology product) as a positive type photoresist for KrF excimer lasers on the obtained antireflection film and exposing using a contraction projection aligner (NSR[by NIKON CORP.]-2005i9C) (wavelength of 248nm) (0.85 micrometers of thickness), after processing for 60 seconds at 110 degrees C, in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide water solution, negatives were developed for 1 minute and it dried for 30 seconds. Thus, the resist pattern on the obtained silicon wafer was observed with the scanning electron microscope, and marginal resolution and a thickness dependency were investigated. Moreover, the film absorbance of 248nm and the dry etching rate were also evaluated.

[0097] here -- the absorbance of 248nm -- a quartz plate top -- an antireflection film ingredient constituent -- spreading and stoving -- carrying out -- the film -- forming -- it -- Co., Ltd. -- it measured by Shimadzu nature light photometer UV-240. Marginal resolving power, the thickness dependency, and the dry etching rate are the same as the above. The result of evaluation by KrF excimer laser (248nm) exposure was shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

[0098]

[Table 2]

表 2

化合物	248nmの膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチング 速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)
合成例4	8.101	0.27	0.97	572
合成例5	7.864	0.27	0.97	595
合成例6	7.768	0.27	0.97	608
合成例7	8.010	0.27	0.97	658
比較例2	7.287	0.27	0.97	494
比較例3	1.812	0.32	0.94	583

[0099] From the result of Table 2, this invention can do highly the part and film absorbance which are not diluted with a cross linking agent compared with the example 2 of a comparison respectively added to according to since a low-molecular extinction agent has extinction nature and cross-linking, and thereby, the antireflection-film ingredient constituent of this invention has a high film absorbance, and is understood that the thickness dependency of the sensibility of the standing wave reason by the improvement in marginal resolution of a photoresist and the reflected light reduction from a substrate is decreasing. Moreover, it turns out that this invention also has a dry etching rate with the greatly excellent antireflection film.

[0100]

[Effect of the Invention] By the resist pattern formation approach using the antireflection-film ingredient constituent of this invention, and it, the reflected light prevention effectiveness is high, and INTAMIKISHINGU with a photoresist layer does not happen, but, moreover, there is no diffusion-into photoresist object at the time of stoving, and it has a big dry etching rate compared with a photoresist, excels also in image resolution, excels in a thickness dependency, and excels also in shelf life as a constituent, and an image detailed on a predetermined substrate can be drawn on a precision.

[Translation done.]

MATERIAL COMPOSITION FOR ANTIREFLECTION FILM AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

Patent number: JP10333336
Publication date: 1998-12-18
Inventor: MIZUTANI KAZUYOSHI; MOMOTA ATSUSHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- International: G03F7/11; C09D5/00; C09D7/12; C09D201/00
- european:
Application number: JP19970146629 19970604
Priority number(s): JP19970146629 19970604

Abstract of JP10333336

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material compsn. for an antireflection film of a photoresist having a high antireflection effect, not causing intermixing, having a higher dry etching rate than the photoresist, excellent in resolving power and dependency on film thickness and excellent also in aging stability during storage and to provide a resist pattern forming method using the compsn. **SOLUTION:** This material compsn. for an antireflection film contains a low molecular light absorber, a high molecular material and a solvent. The light absorber is an arom. or hetero arom. compd. having a mol.wt. of $\leq 2,000$ and a molar extinction coefft. of $\geq 10,000$ to light of 365 nm, 248 nm or 193 nm wavelength and having two or more crosslinkable or polymerizable functional groups in one molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-333336

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/11
C 0 9 D 5/00
7/12
201/00

識別記号

5 0 3

F I

G 0 3 F 7/11

5 0 3

C 0 9 D 5/00

M

7/12

Z

201/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平9-146629

(22) 出願日 平成9年(1997)6月4日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 百田 淳

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料組成物及びこれを用いたレジストパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光反射防止効果が高く、インターミキシングが起こらず、フォトリソに比べて大きなドライエッチング速度を有し、更に解像力及び膜厚依存性に優れ、保存の経時安定性にも優れたフォトリソ反射防止膜材料組成物及びレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 下記の低分子吸光剤、高分子材料及び溶剤を含むことを特徴とする反射防止膜材料組成物とこの反射防止膜材料組成物を使用するレジストパターン形成方法。低分子吸光剤は、分子量2000以下で、365nm、248nmまたは193nmの少なくともいずれかの波長光に対するモル吸光係数が10000以上であり、且つ架橋反応性または重合反応性の官能基を分子内に2つ以上有する芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)の低分子吸光剤、高分子材料及び溶剤を含むことを特徴とする反射防止膜材料組成物。

(1) 低分子吸光剤は、分子量2000以下で、365nm、248nmまたは193nmの少なくともいずれかの波長光に対するモル吸光係数が10000以上であり、且つ架橋反応性または重合反応性の官能基を分子内に2つ以上有する芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物である。

【請求項2】 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、 $-CH_2OR$ 基で示される基のうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料組成物。(ここで、Rは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20個のアルキル基またはアシル基を表す。)

【請求項3】 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、末端にエポキシ基を有する有機基であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料組成物。

【請求項4】 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、 $-X-C(R')=CH_2$ で示される基のうちの少なくとも一つであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料組成物。(ここで、R'は水素原子、メチル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。Xは単結合、炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数1~20個のアリーレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)O-$ 基、 $-O-$ 基、 $-O-C(=O)-$ 基、あるいはこれら基を2つ以上組み合わせた2価の基を表す。)

【請求項5】 前記低分子吸光剤の骨格を形成する芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物が、ナフタレン環を有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の反射防止膜材料組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の反射防止膜材料組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種放射線を用いるリソグラフィプロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜材料組成物、ならびに該反射防止膜材料組成物を利用したレジストパターン形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フォトレジストは、半導体ウエファー、ガラス、セラミックもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5~2μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介し

て回路パターン等を紫外線等の放射線により焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像して画像が形成される。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施す事ができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトリソレーション工程等がある。

【0003】フォトレジストを用いた半導体の微細加工において、寸法の微細化に伴い基板面からの光反射の防止が重要課題になってきている。従来この目的には吸光剤入りフォトレジストが用いられてきたが、解像力を損なうという問題点があった。そこでフォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

【0004】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

【0005】有機系反射防止膜用材料として望まれる物性として、放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト溶剤に不溶であること(フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと)、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りのフォトレジスト中への低分子拡散物が無いこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えばProc. SPIE, Vol. 2195, 225-229 (1994)にも記載されている。

【0006】しかしながら前出の特許明細書記載の化合物、あるいは組成物はこれらの要求全てを満たすものではなく、その改良が望まれていた。中でもフォトレジスト塗布時にインターミキシングが起こらない事、またドライエッチング速度に関しフォトレジストに比較して十分速くエッチングできる、即ちエッチング選択比がとりやすい反射防止膜用材料が望まれていた。また、吸光性

基と架橋性基の両方を同一分子内に有する高分子化合物を用いた反射防止膜では、溶剤溶解性が悪化し、溶剤中に該高分子化合物を経時保存していると、その溶液がゲル化したり、溶解物が析出してしまふという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、光反射防止効果が高く、フォトレジスト層とのインターミキシング（界面混合）が起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト層中への拡散物がなく、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有し、更に解像力及び膜厚依存性に優れ、保存の経時安定性にも優れたフォトレジスト反射防止膜材料組成物及びレジストパターン形成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の上記目的は下記の構成によって達成される。

1) 下記(1)の低分子吸光剤、高分子材料及び溶剤を含むことを特徴とする反射防止膜材料組成物。

(1) 低分子吸光剤は、分子量2000以下で、365nm、248nmまたは193nmの少なくともいずれかの波長光に対するモル吸光係数が10000以上であり、且つ架橋反応性または重合反応性の官能基を分子内に2つ以上有する芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物である。

【0009】2) 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、 $-CH_2OR$ 基で示される基のうちの少なくとも一つであることを特徴とする上記1)に記載の反射防止膜材料組成物。(ここで、Rは、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20個のアルキル基またはアシル基を表す。)

3) 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、末端にエポキシ基を有する有機基であることを特徴とする上記1)に記載の反射防止膜材料組成物。

【0010】4) 前記低分子吸光剤に含まれる架橋反応性または重合反応性の官能基が、 $-X-C(R')=CH_2$

で示される基のうちの少なくとも一つであることを特徴とする上記1)に記載の反射防止膜材料組成物。(ここで、R'は水素原子、メチル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。Xは単結合、炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数1～20個のアリーレン基、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)O-$ 基、 $-O-$ 基、 $-O-C(=O)-$ 基、あるいはこれら基を2つ以上組み合わせた2価の基を表す。)

【0011】5) 前記低分子吸光剤の骨格を形成する芳香族化合物またはヘテロ芳香族化合物が、ナフタレン環を有することを特徴とする前記1)～4)のいずれかに記載の反射防止膜材料組成物。

6) 上記1)～5)のいずれかに記載の反射防止膜材料組成物を使用することを特徴とするレジストパターン形成法。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜材料組成物は高分子量の高分子材料と低分子量の低分子吸光剤とを含む。

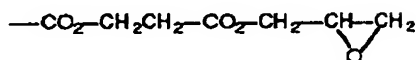
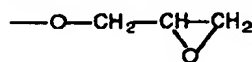
【0013】本発明において、低分子吸光剤の分子量は2000以下、好ましくは1000以下であり、低分子吸光剤の分子量の下限値としては88が好ましい。低分子吸光剤の365nm、248nm、193nmいずれかの波長光に対するモル吸光係数は10000以上、好ましくは20000以上、より好ましくは30000以上200000以下である。なお、一般にフォトレジスト照射光には365nm、248nmまたは193nmの波長光を使用することが多く、フォトレジスト工程の中で形成する反射防止膜のモル吸光係数は、これらの波長光に対して高い程好ましい。これらの波長光に対するモル吸光係数が10000未満であると反射防止膜を形成しても十分な反射防止効果が現れず好ましくない。ここで、365nm、248nm、193nmいずれかの波長光に対するモル吸光係数(ϵ)は、水あるいは有機溶剤に低分子吸光剤を溶解させた後、その溶液の吸光度をUV分光光度計で測定したのち、Beerの式により測定することができる。

【0014】このような低分子吸光剤は、構造的には特定の芳香環またはヘテロ芳香環を含有するとよい。すなわち、 π 電子共役系を母核構造とするクロモフォア(発色団)を有しているとよい。芳香族炭素の数は少ない方が好ましい。芳香族炭素の数が多いとドライエッチング速度が遅くなる傾向があり、好ましくない。芳香族炭素の数は、好ましくは6以上18以下、更に好ましくは6以上14以下である。

【0015】低分子吸光剤の骨格を形成する芳香環の例にはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環が挙げられ、ヘテロ芳香環の例にはチオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾイル環、イソチアゾイル環、ピラゾイル環、イソキサゾイル環、インドール環、インダゾール環等の酸素、窒素、イオウ原子を環内に有する5～14員のヘテロ芳香環が挙げられる。このなかでも膜屈折率を上げられるチオフェン環等イオウ原子を含むものが好ましい。上記芳香環またはヘテロ芳香環の中でもベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環が好ましい。特に、ナフタレン環が好ましい。

【0016】低分子吸光剤はこのような芳香環またはヘテロ芳香環に、架橋反応性または重合反応性の官能基を分子内に2つ以上、好ましくは3以上8以下、より好ましくは4以上6以下有する。低分子吸光剤が有するそのような官能基としては、 $-CH_2OR$ 基が好ましい。-

CH₂ OR基中のRは、水素原子、炭素数1~20個のアルキル基または炭素数1~20個のアシル基を表し、これらは置換基を有していてもよい。炭素数1~20個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。炭素数1~20個のアシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、ベ



【0019】更に架橋反応性又は重合反応性の官能基として—X—C(R')=CH₂で表すことができる基も好ましい。式中、R'は水素原子、メチル基、ハロゲン原子またはシアノ基を表す。Xは単結合、炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~20個のアリーレン基、—C(=O)—基、—C(=O)—O—基、—O—基、—O—C(=O)—基、あるいはこれら基を2以上組み合わせた2価の基を表す。上記炭素数1~20個のアルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシル基、ペンチレン基、シクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチレン基、クロロエチレン基等を挙げることができる。上記炭素数6~20個のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、フェナンスリレン基等を挙げることができる。このような官能基としては、好ましくはアクリロイル基またはメタクリロイル基、スチリル基、ビニルエーテル基、ビニルケトン基を挙げることができる。

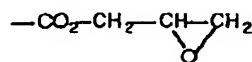
【0020】上記の芳香環またはヘテロ芳香環は、上記のような官能基以外に、架橋性でもなく重合性でもない例えば次のような置換基を有していてもよい。具体的には、例えば炭素数1~20の有機基を挙げることができる。有機基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基を挙げることができる。有機基の他にも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基などを挙げることができる。更に—SR⁴あるいは—NR⁵R⁶として表すことのできる基、あるいはR⁵とR⁶と窒素原子とが一体になって環状を形成しているモルホリノ基を挙げることができる。ここで、R⁴は炭素数が1~20個の炭化水素基を表す。R⁵、R⁶は各々水素原子又は炭素数1~20個の炭化水素基を表し、互いに同じであっても異って

ンゾイル基等が挙げられる。—CH₂ OR基として具体的には、—CH₂ OH基、—CH₂ OCH₃基、—CH₂ OC₂H₅基、—CH₂ OCOCH₃基などが挙げられる。

【0017】また、架橋反応性又は重合反応性の官能基としては、末端にエポキシ基を含む有機基も好ましい。末端にエポキシ基を含む有機基として、次のような例を挙げることができる。

【0018】

【化1】



いてもよい。

【0021】—SR⁴で示す式中のR⁴としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ラウリル基、n-ステアリル基が好ましく、ドライエッチング速度を低下させない意味でメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の非環状の炭素数1~6の炭化水素基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、2,3-ジクロロプロピル基、2,3-ジブプロモプロピル基は特に好ましい。同一分子中の複数のR⁴は必ずしもすべて同じでなくてもよく、異なるものが複数まざっていてもよい。

【0022】—NR⁵R⁶で示す式中のR⁵、R⁶としては各々メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基が好ましく、モルホリノ基も好適である。

【0023】上記のような低分子吸光剤は一般に室温保存中は安定している。130℃~200℃に加熱すると、高分子材料側の反応性の官能基と及び/又は低分子吸光剤同志で、架橋反応または重合反応を起こす。従って、所定の基板に高分子材料と組み合わせて塗布して加熱すると硬化して基板上で反射防止膜を形成し、低分子吸光剤は高分子材料ネットワークに導入される。これによって発色成分がフォトレジスト膜の中に浸透してマスク画像を歪める等の従来ありがちだった不測のインターミキシングが防止される。また低分子吸光剤はフォトレジスト照射光に対して高いモル吸光係数を有し、反射光を防止する効果も高い。

【0024】上記のような低分子吸光剤は例えば次のよ

うな方法で合成することができる。—CH₂OR基を有する低分子吸光剤は、水酸基もしくはアミノ基（アルキル置換アミノ基も可）を芳香環上に有する化合物又はヘテロ芳香環化合物をアルカリ性条件下、ホルマリンと反応させることにより、—CH₂OH基を導入する。その後アルコール（ROH）存在下、酸触媒とともに加熱し—CH₂OR基に変換することにより合成できる。

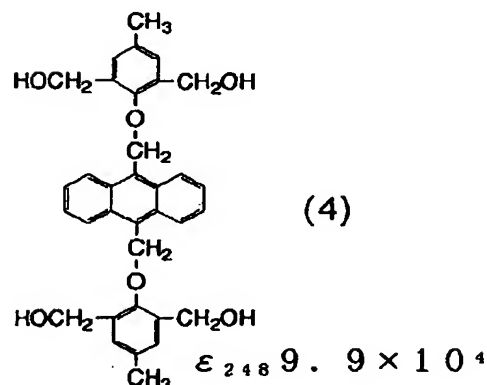
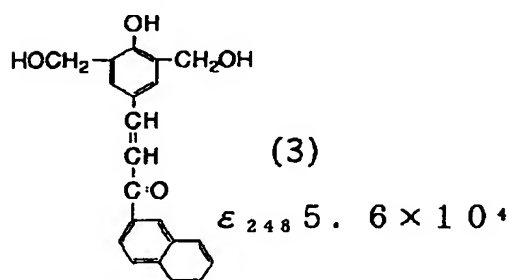
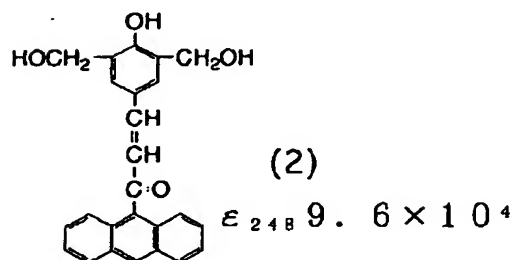
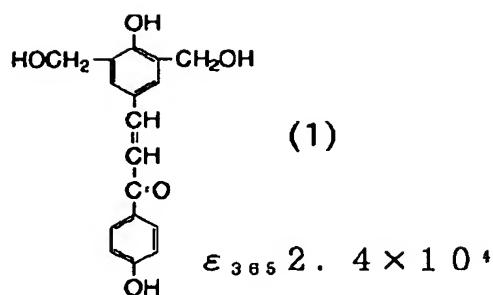
【0025】末端にエポキシ基を有する有機基を有する低分子吸光剤は、水酸基もしくはカルボキシル基を有する芳香環あるいはヘテロ芳香環化合物を塩基性触媒存在下エピクロルヒドリンと反応させることにより合成できる。

【0026】—X—C(R')=CH₂基を有する低分子吸光剤は、水酸基もしくはアミノ基を有する芳香環又はヘテロ芳香環化合物を塩基性触媒存在下、(メタ)アクリル酸クロリドと反応させる、あるいはカルボキシル基を含有する芳香環又はヘテロ芳香環化合物を塩基性触媒存在下、グリシジル(メタ)アクリル酸クロリドと反応させることにより合成できる。

【0027】このような方法などで合成でき、本発明の反射防止膜材料組成物で使用できる低分子吸光剤としては、具体的には例えば下記のを挙げるができる。

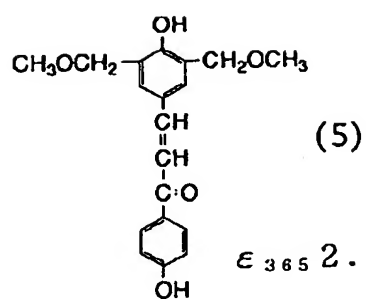
【0028】

【化2】

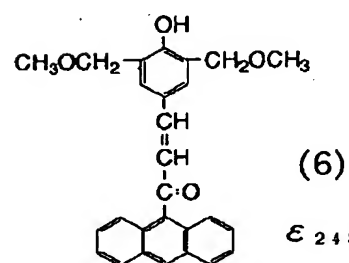


【0029】

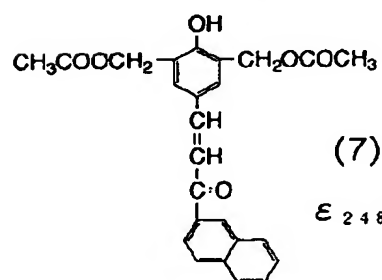
【化3】



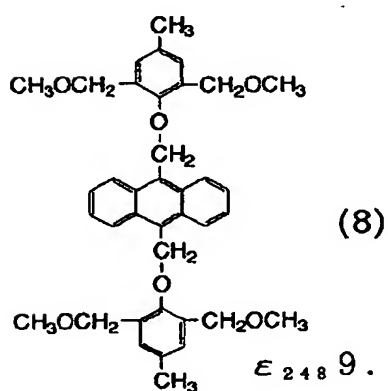
$$\epsilon_{365} 2.4 \times 10^4$$



$$\epsilon_{248} 9.6 \times 10^4$$



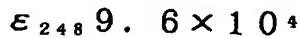
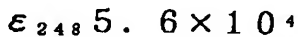
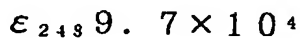
$$\epsilon_{248} 5.6 \times 10^4$$

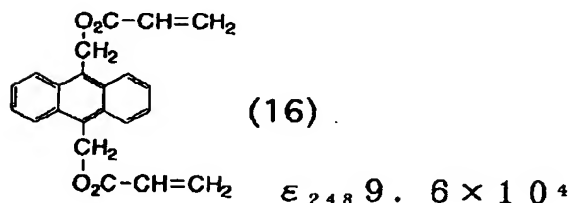
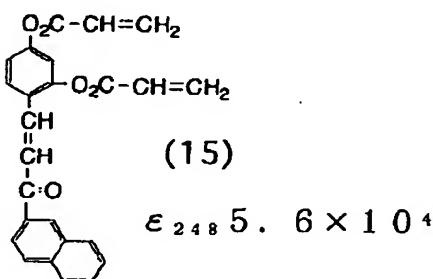
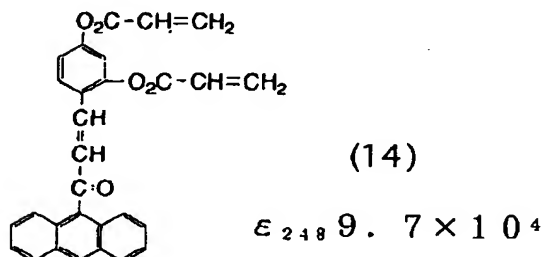
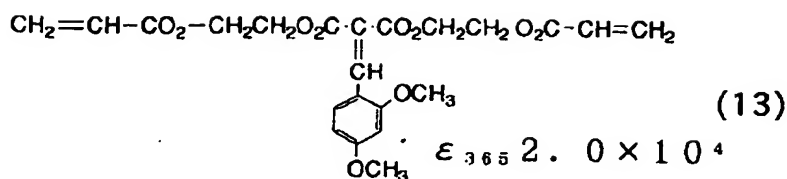


$$\epsilon_{248} 9.9 \times 10^4$$

【0030】

【化4】





【0032】これら吸光性低分子化合物の反射防止膜材料組成物中の含有量は、全固形分に対して2～60重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0033】本発明の反射防止膜材料組成物は、上記のような低分子吸光剤と共に以下のような高分子材料を含む。高分子材料としては、溶剤に可溶であり、また上述の低分子吸光剤との間で加熱時に架橋反応が起こるものが好ましい。更に、ノボラック樹脂等のレジストに用いられるバインダーよりも速くドライエッチングされる高分子材料が好ましい。

【0034】そのような高分子材料としては、例えばポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸アミド、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸アミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリビニルフェノール、酢酸ポリビニル等を挙げることができる。ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。コポリマーの場合、ランダム重合体、ブロック重合体、グラフト重合体いずれでもよい。またポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア、

ポリエーテル、ポリイミドなど主鎖内にヘテロ原子を有するポリマーも挙げることができる。これらはドライエッチング速度を高める働きがあつて好ましい。

【0035】このような重合体を形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類など、付加重合性不飽和結合を有する化合物を挙げることができる。

【0036】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニール、アクリル酸デシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパン

モノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)、アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレートなど)；

【0037】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 γ -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えばフェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；

【0038】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 γ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N,N-アリールアクリルアミド(アリール基としては例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0039】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 γ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-アリールメタクリルアミド(アリール基としてはフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキ

ル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N,N-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としてはフェニル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0040】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0041】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0042】スチレン類、例えばスチレン、アルキルスチレン(例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレ

ン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、ヒドロキシスチレン(例えば4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルスチレン、4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン、4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシベンジル)スチレンなど)、カルボキシスチレン;

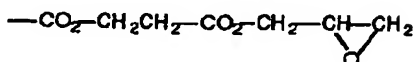
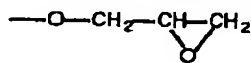
【0043】クロトン酸エステル類、例えばクロトン酸アルキル(例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど); イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど); マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えばジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど)又はモノアルキルエステル類;

【0044】アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他にも共重合可能な付加重合性の不飽和化合物であればよい。これらはいずれも単独で用いられてもよく、組み合わされて用いられてもよい。このようなモノマーを重合させてなる上記の高分子材料は、低分子吸光剤側の官能基に対応する反応性の官能基を例えばその側鎖に置換して有する。

【0045】低分子吸光剤側の官能基と対応する反応性の高分子材料側の官能基とは、例えば低分子吸光剤側の官能基が $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基の場合、 $-\text{OH}$ 基、あるいは $-\text{OH}$ 基の2位、4位が空位の芳香環基を挙げることができる。低分子吸光剤側の官能基が $-\text{X}-\text{C}(\text{R}')=\text{CH}_2$ 基である場合、アルコール性 $-\text{OH}$ 基、フェノール性 $-\text{OH}$ 基、カルボキシル基を挙げることができる。低分子吸光剤側の官能基がエポキシ基を含む有機基の場合、アリル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基などを例として挙げることができる。

【0046】低分子吸光剤との反応性を有する官能基が置換した繰返し構造単位の含有量は、高分子材料全体中で10~99重量%、好ましくは30~97重量%、更に好ましくは40~90重量%であるとよい。

【0047】上記の高分子材料は、その分子内にさらに吸光性基を有していてもよい。そのような吸光性の基の

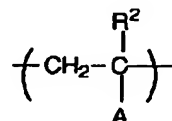


例としてはたとえば、特開平6-118631、特開平6-1186565、特開平8-245126、特開平8-208631、特開平8-276573に記載のポリマーで使用している例を挙げることができる。このような吸光性基を有していると、低分子吸光剤とともに反射防止作用を高めて好ましい。このような吸光性基の高分子材料中の含有量としては、高分子材料全体中で30重量%以下、好ましくは20重量%以下であるとよい。

【0048】このような高分子材料はその主鎖中の繰返し単位中にも架橋反応性の基を置換していてもよい。例えば下記式で示されるような繰返し単位を挙げることができる。

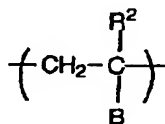
【0049】一般式(I)

【化6】



【0050】一般式(II)

【化7】

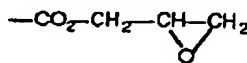


【0051】上記式(I)中、 R^2 は水素原子、メチル基、塩素原子、臭素原子、シアノ基を表す。Aは、末端に $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基あるいは $-\text{CH}_2\text{OR}^7$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 基を有する有機官能基を表す。 $-\text{CH}_2\text{OR}^7$ 中の R^7 は炭素数が1から20個までの炭化水素基を表す。Aで表した有機官能基としては、好ましくは、 $-\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 基、 $-\text{CONHCH}_2\text{OCH}_3$ 基、 $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 基、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ 基、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 基、または $-\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 基をホルマリンと反応させた基を挙げることできる。

【0052】上記式(II)中、 R^2 は上記と同義であり、Bとしては末端にエポキシ基を有する有機官能基である。末端に導入すると好ましいエポキシ基の例としては、以下のような式で例示することができる。

【0053】

【化8】



【0054】上記一般式(I)又は式(II)で示される繰返し構造単位の高分子中の含有量としては、全モノマー単位に対して5〜30モル%が好ましく、より好ましくは10〜20モル%である。上記のような高分子材料の中でも本発明では特に、溶剤に可溶であり、ノボラック樹脂等レジスト層に用いられるバインダーよりも速くドライエッチングされる素材が好ましい。

【0055】低分子吸光剤と共に溶剤中に併存する高分子材料の分子量は、使用する溶剤、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動はあるが、重量平均として1000〜1000000、好ましくは2000〜300000、さらに好ましくは3000〜200000である。このような高分子材料の組成物中の含有量としては、通常、固形分100重量部中、5〜20重量部、好ましくは8〜15重量部の範囲がよい。本発明の反射防止膜材料は、例えばシリコン基板などの上に塗布し、その上にフォトレジスト層を塗布して用いる。上塗りするフォトレジストとの界面混合(インターミキシング)を更に防ぐ意味で、更に熱架橋剤を混合するとよい。

【0056】上記の低分子吸光剤とともに用いるさらなる熱架橋剤として(A)をさらに含有することも可能である。(A)メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれた少なくとも一つの置換基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物もしくはウレア化合物

【0057】(A)成分に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数は、メラミン化合物の場合2〜6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2〜4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5〜6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3〜4である。

【0058】これらのメチロール基含有化合物はいずれもメラミン、グリコールウリル、グアナミンあるいはウレアを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の塩基性触媒存在化でホルマリンと反応させることにより得られる。

【0059】また、アルコキシメチル基含有化合物は上記メチロール基含有化合物をアルコール中で硫酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下加熱することにより得られる。アシロキシメチル基含有化合物はメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在化アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【0060】以下、これらの上記置換基を有する化合物の具体例を挙げる。メラミン化合物として、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1〜5個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘ

キサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1〜5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物などが挙げられる。

【0061】グアナミン化合物として、例えばテトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1〜3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1〜3個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

【0062】グリコールウリル化合物としては、例えばテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1〜3個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1〜3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物等が挙げられる。

【0063】ウレア化合物としては、例えばテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1〜3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0064】また、本発明の組成物中には、重合性基(例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基等)を2つ以上含有する多官能性モノマーを添加してもよい。このような多官能性モノマーは非常に多く知られており、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールグリセロールトリ(メタ)アクリレート等が市販されている。これらの(A)成分及び多官能性モノマー等の補助的な熱架橋剤の本発明の組成物中の含有量は、固形分に対して好ましくは2〜40重量%、より好ましくは5〜20重量%である。

【0065】低分子吸光剤として、式 $-X-C(R')=CH_2$ で示すことのできる官能基を有する化合物を使用した場合は、熱重合開始剤と暗重合抑制剤を添加してもよい。熱重合開始剤としては種々のペルオキシ型開始剤やアゾ型開始剤が用いられ、いずれも分解温度が塗布温度以上、架橋用後加熱温度以下であることが好ましい。熱重合開始剤の添加量としては、本発明の組成物の全固形分に対して0.05〜2重量%が好ましく、より好ましくは0.1〜1重量%である。

【0066】暗重合抑制剤としては種々のフェノール系化合物が用いられ、メトキシフェノール、ハイドロキノ、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール等が例として挙げられる。暗重合抑制剤の添加量としては、本発明の組成物の全固形分に対して0.01〜0.5重量%が好ま

しく、より好ましくは0.03~0.3重量%である。

【0067】本発明の反射防止膜材料組成物には、必要に応じてさらなる吸光剤、接着助剤、界面活性剤を添加することが可能である。上記組成物に添加する吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や、染料便覧(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤を挙げることができる。例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C. I. Disperse Violet 43、C. I. Disperse Blue 96、C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C. I. Solvent Orange 2及び45、C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C. I. Pigment Green 10、C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、反射防止膜材料組成物100重量部に対し、50重量部以下、好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0068】接着助剤は、主に、基板あるいはレジストと反射防止膜材料組成物の密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることが

できる。これらの接着助剤は、反射防止膜材料組成物100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0069】本発明の反射防止膜材料組成物には、ストリーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトツブEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の内、特にフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤が好ましい。

【0070】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0071】本発明の反射防止膜材料組成物は、高分子材料と低分子吸光剤とを溶剤中に含む。高分子材料などを含む溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メ

チルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。

【0072】更に、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジリエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0073】これらの溶剤の中ではプロピレングリコールメチルエーテルアセート、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルが安全性の観点から好ましい。

【0074】上記の溶剤は、通常、固形分100重量部に対し、70~95重量部が好ましく、より好ましくは80~92重量部の範囲で用いるとよい。

【0075】本発明の上記のフォトレジスト反射防止膜材料組成物は通常、次のようにして用いる。すなわち、上記反射防止膜材料組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によって塗布する。次いで得られた塗膜とともにこの基板を加熱し、高分子材料と低分子吸光剤とを反応させて架橋または重合して反射防止膜材料組成物を硬化させ、好ましくは膜厚0.01~3.0 μ mの反射防止膜を作成する。加熱温度は80~250℃、加熱時間は1~120分間である。このようにして得られた反射防止膜上にフォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光する。ここで露光光源としては、水銀のg線（435nm）、i線（365nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）等が挙げられる。次いで必要に応じて加熱（PEB：Post Exposure Bake）し、現像液を用いて現像する。次いでリンスし、乾燥してフォトレジストパターンを基板上に得る。

【0076】本発明において、反射防止膜の上に塗布されるフォトレジストとしては、ネガ、ポジ型いずれも使用出来るが、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、もしくはアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇さ

せる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、もしくは光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストがあり、例えば富士ハントマイクロエレクトロニクス社製FHi-620BC、ARCH-2が挙げられる。

【0077】本発明の反射防止膜材料組成物を使用した場合、ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0078】

【実施例】以下、本発明の実施例を示して本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

具体例（1）で示した低分子吸光剤を合成した。4-ヒドロキシベンズアルデヒド122gと4-ヒドロキシアセトフェノン136gをエタノール600mlに溶解させた。そこへメタンスルホン酸10gを添加し65℃で6時間反応させた。そこへ蒸留水2リットルを添加し黄褐色結晶140gを得た。これをメタノール400mlに溶かした後、水酸化ナトリウム40gとホルマリン水溶液（37%）200mlを添加した。45℃にて6時間反応させた後酢酸により中和をし、そこへ蒸留水を添加することにより目的物を得た。収率は52%、365nmの波長光に対するモル吸光係数（ ϵ_{365} ）は 2.4×10^4 だった。

【0079】合成例2

具体例（5）で示した低分子吸光剤を合成した。上記合成例1で得たビスメチロール体50gをメタノール1000mlに溶解し、そこへ硫酸5gを添加、50℃で4時間反応させた。炭酸バリウムを用いて中和した後、塩を濾過により除去した。エバポレータを用いて濃縮の後、蒸留水を添加して目的物を析出させた。収率は65%、365nmの波長光に対するモル吸光係数（ ϵ

365) は 2.4×10^4 だった。

【0080】合成例3

具体例(9)で示した低分子吸光剤を合成した。マロン酸ジメチル132gと2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド138gをメタノール700mlに溶解させた。そこへメタンスルホン酸10gを添加し60℃で6時間反応させた。そこへ蒸留水を添加し、析出した結晶を濾過した。結晶はそのままエチレングリコール2リットルに溶解させ、硫酸10gを添加した後100℃で8時間反応させた。蒸留水を加え、ジオール体を析出させた。収率は74%だった。ヒリジン中でエピクロルヒドリンを用いてグリシジル化し目的物を得た。収率は63%、365nmの波長光に対してのモル吸光係数(ϵ_{365})は 2.0×10^4 だった。

【0081】比較例1に使用する吸光剤の合成

低分子吸光剤を置換したアクリル系重合体を次のように合成した。4'-(3-メチル-4-メトキシシンナモイル)フェニルアクリレート18gとメタクリル酸4.5gとメタクリル酸グリシジル9gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65(和光純薬(株)製品)50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9000であった。

【0082】〔実施例1〕合成例1~3で得た本発明の化合物2.0gにバインダーとして(4-ヒドロキシシチレン)/(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)/(メチルメタクリレート)共重合体(重合比60/20/20、重量平均分子量 4.8×10^4)3.0gを用い、これらをプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜材料組成物を調製した。これをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。比較例1の化合物はプロピレングリコールメチルエーテルアセテートには不溶なため、プロピオン酸エトキ

シエチルに溶解させ、他のバインダーは加えずに同様に調整した。

【0083】上記反射防止膜の膜厚は全て0.17μmにそろえた。ついでこれらの反射防止膜をレジストに使用する塗布溶剤例えばγ-ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

【0084】得られた反射防止膜上にポジ型フォトリソグレイとしてFHi-620BC(フジハントエレクトロニクステクノロジー(株)製品)を塗布した後(レジスト膜厚0.85μm)、縮小投影露光装置(ニコン(株)製NSR-2005i9C)を用い露光した(365nmの波長光)後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また365nmの膜吸光度とドライエッチング速度も評価した。

【0085】ここで、365nmの膜吸光度は石英板上に反射防止膜材料組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを(株)島津製作所分光光度計UV-240により測定した。

【0086】限界解像力は膜厚0.85μmにおいて、0.50μmのマスキパターンを再現する露光量における限界解像力を意味する。膜厚依存性は膜厚の違いが解像力に及ぼす影響を評価するもので、レジスト膜厚0.85μmにおける解像力と膜厚0.87μmにおける解像力の比により評価した。この値が1.0に近い程、すなわち依存性は低いほど好ましい。ドライエッチング速度は、シリコンウエファー上に反射防止膜材料組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを日本真空技術(株)製CSE-1110によりCF₄/O₂条件下で測定した。また反射防止膜材料を溶解した溶液を50℃で72時間保管し、その後溶液の状態を観察することにより、保存の経時安定性を調べた。結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

表 1

化合物	365nm の膜光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	フイルミング 速度 ($\text{\AA}/\text{分}$)	安定性
合成例1	4.124	0.28	0.98	689	良好
合成例2	4.251	0.29	0.98	695	良好
合成例3	4.164	0.28	0.98	683	良好
比較例1	3.984	0.30	0.97	588	ゲル化

【0088】表1に示すように、比較例1の吸光性基と架橋性基を同一にもつ高分子化合物では、溶剤溶解性や経時安定性に問題があり、本発明が優れている事が判る。また本発明は、膜吸光度、解像力、膜厚依存性にも優れ、ドライエッチング速度も大きく優れた反射防止膜材料組成物であることがわかる。

【0089】合成例4

具体例(4)で示した吸光剤を合成した。9, 10-ビス(クロロメチル)アントラセン27.5gをアセトン200mlに溶解させた後、そこへ2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール11gを添加した。少量ずつに分けてトリエチルアミン11gを添加したのち温度を50℃まで上げ、2時間反応させた。蒸留水500mlを添加し生成物を析出させた。生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより生成した。収率は41%、248nmの波長光に対してのモル吸光係数(ϵ_{248})は 9.9×10^4 だった

【0090】合成例5

具体例(8)で示した吸光剤を合成した。上記合成例4で得たビスメチロール体10gをメタノール100mlに溶解し、そこへ硫酸0.5gを添加、50℃で4時間反応させた。炭酸バリウムを用いて中和した後、塩を濾過により除去した。エバポレータを用いて濃縮の後、蒸留水を添加して目的物を析出させた。収率は73%、248nmの波長光に対してのモル吸光係数(ϵ_{248})は 9.9×10^4 だった。

【0091】合成例6

具体例(12)で示した吸光剤を合成した。9, 10-ビス(ヒドロキシメチル)アントラセン23.8gをジメチルアセトアミド100mlに溶かした。そこへエピクロルヒドリン10gを添加しヒリジン存在化反応させて目的物を得た。収率は67%、248nmの波長光に対してのモル吸光係数(ϵ_{248})は 9.6×10^4 だった。

た。

【0092】合成例7

具体例(16)で示した吸光剤を合成した。9, 10-ビス(ヒドロキシメチル)アントラセン23.8gをジメチルアセトアミド100mlに溶かした。そこへアクリル酸クロリド11gを添加しヒリジン存在化反応させて目的物を得た。収率は83%、248nmの波長光に対してのモル吸光係数(ϵ_{248})は 9.6×10^4 だった。

【0093】比較例2に使用する重合体の合成

低分子吸光剤を置換したアクリル系重合体を次のように合成した。9-ヒドロキシメチルアントラセン(ϵ_{248} 9.8×10^4 、248nm)208g、トリエチルアミン101gとヒドロキノン1gをDMF1リットルに溶解させた。そこに塩化アクリロイル90gを反応液液温が30℃を超えないようにして2時間かけて滴下した。蒸留水2リットルを添加し、析出した粗結晶を濾過により集めた。粗結晶はエタノール-水にて再結晶した。収率は75%だった。得られたアクリルモノマー7gとメチルアクリレート12gをDMF60gに溶解させた後、反応液を65℃に加温し、同時に反応液中に窒素を30分ながした。重合開始剤としてV-65(和光純薬(株)製品)50mgを2時間ごとに3回添加した。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより粉体として回収した。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4000であった。

【0094】〔実施例2、比較例2、比較例3〕合成例4~7で得た本発明の化合物2.0gに、合成例4~6にはバインダーとして(4-ヒドロキシスチレン)-(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-(メチルメタクリレート)共重合体(重合比60/20/20、重量平均分子量 4.8×10^4)3.0gを、合成例7に

はバインダーとして(アリルメタクリレート)-(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-(メチルメタクリレート)共重合体(重合比40/20/40、重量平均分子量 5.9×10^4)3.0gと熱重合開始剤としてV-19(和光純薬(株)製品)0.05gと、暗重合禁止剤としてヒドロキノン0.01gを用い、これらをプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解させ10%溶液とした後、孔径0.10 μm のテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、反射防止膜材料組成物溶液を調製した。比較例2は上記合成した高分子材料と、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン1.0gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解させ同様にサンプルを調整した。比較例3は、上記本発明の吸光剤に代えて、モル吸光係数が10000に満たない、3,5-ビス(ヒドロキシメチル)-4-ヒドロキシアセトフェノン(ϵ_{248} は 0.8×10^4)を使用し、バインダーとしては上記合成例4~6に使用したものをを用いて、上記と同様にサンプル調整した。

【0095】これらをスピナーを用い、シリコンウエファー上に塗布した。真空密着式ホットプレート上で170℃3分間加熱し、反射防止膜を形成した。同様にして比較例の化合物からも反射防止膜を形成した。これら反射防止膜の膜厚は0.17 μm である。

【0096】次いでこの反射防止膜をレジストに使用す

る溶剤例えば γ -ブチロラクトン、プロピオン酸エトキシエチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。得られた反射防止膜上にKrFエキシマーレーザー用ボジ型フォトレジストとしてARCH-2(フジハントエレクトロニクステクノロジー(株)製品)を塗布した後(膜厚0.85 μm)、縮小投影露光装置(ニコン(株)製NSR-2005i9C)を用い露光(248nmの波長)した後、露光後加熱として、110℃で60秒処理した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間乾燥した。このようにして得られたシリコンウエファー上のレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察して、限界解像力および膜厚依存性を調べた。また248nmの膜吸光度とドライエッチング速度も評価した。

【0097】ここで、248nmの吸光度は石英板上に反射防止膜材料組成物を塗布、加熱乾燥して膜を形成し、それを(株)島津製作所性分光光度計UV-240により測定した。限界解像力、膜厚依存性、ドライエッチング速度は上記と同じである。KrFエキシマーレーザー(248nm)露光での評価の結果を表2に示した。結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

表 2

化合物	248nmの膜吸光度 (μm)	限界解像力 (μm)	膜厚依存性	ドライエッチング 速度 (Å/分)
合成例4	8.101	0.27	0.97	572
合成例5	7.864	0.27	0.97	595
合成例6	7.768	0.27	0.97	608
合成例7	8.010	0.27	0.97	658
比較例2	7.287	0.27	0.97	494
比較例3	1.812	0.32	0.94	583

【0099】表2の結果から、本発明は、低分子吸光剤が吸光性と架橋性を合わせ持つ為、各々別に添加した比較例2に比べて架橋剤で希釈されない分、膜吸光度が高

くでき、これにより本発明の反射防止膜材料組成物は膜吸光度が高く、フォトレジストの限界解像力向上、および基板からの反射光低減による定在波起因の感度の膜厚

依存性が低減しているのがわかる。また本発明はドライエッチング速度も大きく優れた反射防止膜で有ることがわかる。

【0100】

【発明の効果】本発明の反射防止膜材料組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法により、反射光防止

効果が高く、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、しかも加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有し、画像解像力にも優れ、膜厚依存性に優れ、組成物として保存性にも優れ、所定の基板上に微細な画像を精密に描くことができる。